

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
21 octobre 2004 (21.10.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/089844 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C04B 24/00, 28/02,
C23F 11/167, C09D 5/08, C23C 22/05

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GI, GE, GH, GM, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SI, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/IB2004/001123

(22) Date de dépôt international : 30 mars 2004 (30.03.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0640/03 9 avril 2003 (09.04.2003) CH

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : ARTS TECHNOLOGY S.A. [CH/CH]; 38, Route du Bois-de-Bay, CH-1242 Satigny (CH).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : LUTZ, Theophil, Markus [CH/CH]; Avenue de Corderey 6, CH-1110 Morges (CH). CHEVRET, Christian [FR/FR]; 169, Chemin des Uches, F-74380 Cranves Sales (FR).

(74) Mandataire : GROSFILLIER, Philippe; BUGNION S.A., Case Postale 375, CH-1211 Genève 12 (CH).

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CI, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

A1

WO 2004/089844

(54) Title: PRODUCT FOR TREATING REINFORCED CONCRETE CONSTRUCTIONS

(54) Titre : PRODUIT POUR LE TRAITEMENT DE STRUCTURES EN BETON ARME

(57) Abstract: The invention relates to the use of lithium glycerophosphate for treating constructions made of a cementitious material and having steel reinforcements, whereby corrosion of the reinforcements can be inhibited, alkali reaction can be prevented and the construction can be kept free of alkalis and sulphates.

(57) Abrégé : L'invention concerne l'utilisation du glycérophosphate de lithium pour le traitement de structures réalisées en produit à base de ciment et présentant des armatures en acier, permettant d'inhiber la corrosion des armatures, de prévenir l'alcali réaction et d'éviter la présence d'alkalis et de sulfates dans la structure.

- 1 -

Produit pour le traitement de structures en béton armé

La présente invention concerne le domaine de la construction. Elle concerne en particulier le traitement de structures réalisées en produit à base de ciment et présentant des armatures en acier, permettant d'inhiber la corrosion des armatures, de prévenir l'alcali réaction et d'éviter la présence d'alcalis et de sulfates dans la structure.

Les armatures en acier des structures réalisées en béton sont sujettes à la corrosion. Le béton peut quant à lui subir une dégradation par éclatement dû à un gonflement suite aux alcali réactions et à la présence de sulfates ou d'alcalis. Cet éclatement engendre des fissures qui permettent la pénétration de l'eau dans la structure et favorise ainsi la corrosion des armatures. Ce phénomène se perpétue jusqu'à la destruction complète du béton.

La corrosion des armatures est favorisée par des éléments contaminants, tels que les chlorures présents en particulier dans le sable d'origine marine utilisé depuis la pénurie de sable de rivière ou apportés par les sels de dé verglaçage des chaussées. Ces contaminants peuvent encore être trouvés dans des agrégats de carrière ou de recyclage de démolition souillés ou dans produits utilisés naguère comme adjuvant au béton. (chlorures ou sulfates)

La carbonatation du béton diminue le pH des structures bétonnées. Les armatures, entourées de béton, ne sont alors plus protégées par son pH élevé et deviennent

- 2 -

sensibles à la corrosion. La fissuration du béton due aux réactions décrites précédemment favorise la pénétration de l'eau dans la structure et par conséquent la corrosion des armatures.

Il est connu du document « A study on corrosion inhibitors for concrete applications » de C. Monticelli et al., d'utiliser du glycérophosphate de sodium pour traiter des structures bétonnées et protéger leurs armatures contre la corrosion.

Il est, d'autre part, connu de la demande WO 93/12052 d'utiliser des composés au lithium pour inhiber les alcali réactions dans des structures bétonnées.

L'invention a pour but de traiter de manière préventive ou curative des structures contre ces phénomènes. L'invention propose en particulier d'inhiber la corrosion des armatures en acier corrodées ou non encore corrodées, de renforcer le mélange cimentaire en prévenant l'alcali réaction et en évitant la présence d'alcalis et de sulfates dans les structures.

Ces buts sont atteints par l'utilisation du glycérophosphate de lithium pour le traitement de structures réalisées en produit à base de ciment et présentant des armatures en acier.

Différents modes d'exécution de procédés de traitement de structure sont définis par les revendications 2 à 12.

- 3 -

Une structure selon l'invention est définie par la revendication 13.

Les figures 1 à 9 présentent des résultats d'essais prouvant l'efficacité du glycérophosphate de lithium pour le traitement de structures réalisées en produit à base de ciment et présentant des armatures en acier.

Il a été trouvé que le glycérophosphate de lithium a, en plus d'un rôle d'inhibiteur de corrosion des aciers emprisonnés dans des produits à base de ciment tels que le béton et le mortier, la faculté de protéger le béton d'une dégradation due aux alcali réactions et possède un pouvoir de pénétration du béton largement supérieur à celui des inhibiteurs connus.

La capacité d'un glycérophosphate de lithium à inhiber la corrosion sur de l'acier déjà corrodé ou non peut être observée en imprégnant d'une composition de glycérophosphate de lithium une structure réalisée en un produit à base de ciment contenant l'acier. La capacité du glycérophosphate de lithium à prévenir les alcali réactions peut être observée simultanément.

Le traitement d'une structure bétonnée qui a subi par exemple une dégradation due aux sulfates et une corrosion des aciers exposés de ce fait ou dans un béton fissuré jusqu'à ses armatures, est décrit ci-après.

Du fait de l'alcali réaction, les armatures sont sujettes à la corrosion. Selon l'invention, on utilise pour traiter de telles structures une solution aqueuse

- 4 -

de glycérophosphate de lithium contenant 0.1 à 0.5% en masse de glycérophosphate de lithium. On applique cette solution aqueuse directement sur la structure par exemple au pinceau, au rouleau ou encore par pulvérisation grâce à un pulvérisateur basse pression. Cette solution imprègne rapidement la structure du fait de la porosité du béton et de la faculté du glycérophosphate à pénétrer le béton. L'application se fait en une seule couche ou en plusieurs couches permettant de répandre sur la surface de la structure entre 1 et 2 grammes de glycérophosphate de lithium par m^2 de béton à traiter.

Cette application a pour but d'obtenir, dans une zone s'enfonçant dans le béton d'environ 50 mm depuis la surface où est répandue la solution, une concentration en glycérophosphate de lithium dans le béton comprise entre 0.001% et 0.5% en masse. Les armatures dont il faut inhiber la corrosion et le béton dont il faut prévenir les alcali réactions se trouvent dans cette zone. On imprègne de préférence 1.2 grammes de glycérophosphate de lithium par m^2 de béton à traiter afin de réaliser une concentration en glycérophosphate de lithium dans le béton de 0.01% en masse. On peut appliquer d'autres quantités de glycérophosphate sur la structure. La quantité à imprégner par unité de surface de structure à traiter dépend en particulier de la localisation des armatures à traiter par rapport à la surface d'application de la porosité du béton et de la concentration des contaminants. On comprend que si le béton est peu poreux ou si les armatures sont situées relativement loin de la surface d'application du produit ou si le béton est très contaminé, il est

- 5 -

nécessaire d'augmenter la quantité de glycérophosphate de lithium de manière à obtenir au voisinage des armatures une concentration en glycérophosphate de lithium suffisante pour inhiber la corrosion sur l'acier et éviter les alcali réactions. Des tests qui seront détaillés plus loin dans la présente demande montrent qu'à partir d'une concentration massique de 0.001% de glycérophosphate de lithium dans le béton on obtient déjà un effet inhibiteur de corrosion très important et une stabilisation des alcalis et des sulfates. Cependant, une concentration massique de 0.01% de glycérophosphate dans le béton est préférée compte tenu de la grande hétérogénéité des bétons dans une même structure.

Le traitement précédent peut aussi être appliqué, à titre préventif, à une structure n'ayant pas subi ni de carbonatation, ni d'alcali réaction, ni d'autre contamination. On peut en particulier l'appliquer de manière préventive sur des structures saines dont les armatures n'ont pas été corrodées et/ou qui ne révèlent pas encore de fissuration visible.

La solution de glycérophosphate de lithium utilisée peut comprendre d'autres composants ayant également une fonction d'inhibition de la corrosion ou des fonctions différentes. On peut en particulier utiliser une solution comprenant des composants qui en plus d'inhiber la corrosion, de renforcer les structures et d'empêcher les alcali réactions et la présence de sulfates, permettent de colorer ou de pigmenter la solution pour des raisons décoratives. De plus, le glycérophosphate de lithium peut être incorporé à des

- 6 -

peintures, par exemple des peintures à base d'eau destinées à être appliquées sur des structures constituées de produit à base de ciment.

Pour permettre l'inhibition de la corrosion sur de l'acier constituant des armatures exposées à l'air libre, on se propose d'utiliser une peinture ou barbotine à base de ciment à laquelle on a ajouté un du glycérophosphate de lithium. Cette peinture ou barbotine est appliquée sur les armatures en acier par exemple à l'aide d'un pinceau, d'un rouleau, d'un pistolet à peinture ou d'un pistolet de pulvérisation sans air.

La capacité du glycérophosphate de lithium à inhiber la corrosion sur de l'acier peut encore être observée lorsqu'on l'incorpore à une pâte à base de ciment destinée à emprisonner l'acier après solidification et en présence de contaminants.

Pour permettre l'inhibition de la corrosion sur de l'acier qui sera contenu dans une structure réalisée en un produit à base de ciment, on se propose d'utiliser du glycérophosphate de lithium seul ou en combinaison avec du glycérophosphate de calcium ou d'autres glycérophosphates.

Nous allons détailler le procédé permettant la réalisation d'une pâte de produit à base de ciment permettant de protéger les armatures qui y seront disposées et où un risque de dégradation existe du fait de la présence de contaminants tels que des sulfates, des alcalis et des chlorures. On prépare un

- 7 -

béton à partir d'un ciment par exemple de type Portland, de sable, d'agrégats par exemple de taille inférieure à 15mm et d'eau. On mélange ces produits jusqu'à obtenir une pâte homogène. On ajoute alors une solution aqueuse à 1% de glycérophosphate de lithium. On continue ensuite à mélanger ces produits jusqu'à obtenir un produit homogène. La quantité de solution ajoutée est telle que la concentration massique en glycérophosphate dans la pâte est comprise entre 0.001% et 0.5%. De préférence, la quantité de solution ajoutée est telle que la concentration massique en glycérophosphate dans la pâte est de 0.01%. La pâte de béton ainsi préparée peut ensuite être coulée en ayant au préalable mis en place les armatures en acier destinées à rigidifier la structure. Les armatures peuvent en particulier consister en des câbles de précontrainte très vulnérables aux alcalis.

Dans les deux procédés décrits précédemment, on utilise comme inhibiteur de corrosion et agent de protection et de renforcement contre la fissuration due aux sulfates et aux alcalis le glycérophosphate de lithium. Ce composé possède en effet une caractéristique intéressante : il est non toxique et est, par exemple, utilisé dans l'industrie pharmaceutique pour ses bienfaits sur le corps humain.

Nous allons maintenant détailler une série d'essais effectués en laboratoire et sur ouvrage. Ces essais permettent de mettre en évidence l'intérêt à utiliser le glycérophosphate de lithium pour traiter les structures.

- 8 -

Essai 1 :

On utilise pour cet essai un barreau d'acier suisse type S500. On plonge ce barreau dans une solution à 0.1 mol/L de nitrate de sodium et on le laisse se corroder jusqu'à que de la rouille apparaisse à sa surface. Dès l'introduction du barreau dans la solution, on mesure le potentiel électrique de l'acier en utilisant comme référence une électrode d'argent plongée dans une solution de chlorure d'argent. La corrosion de l'acier provoque la décroissance de son potentiel électrique. Après apparition de la rouille, on ajoute du glycérophosphate de lithium dans la solution jusqu'à obtenir une concentration de 0.1 mol/L en glycérophosphate de lithium. On observe alors une croissance du potentiel électrique de l'acier jusqu'aux environs de -160mV, ce qui signifie que l'acier est devenu insensible à la corrosion. En effet, il est connu que les aciers dont le potentiel électrique est supérieur à -200mV sont insensibles à la corrosion. La figure 1 présente la courbe temporelle de mesure du potentiel électrique de l'acier constituant le barreau.

Essai 2 :

On compare lors de cet essai les concentrations nécessaires en différents produits permettant un effet inhibiteur de corrosion. Les produits étudiés sont le glycérophosphate de lithium et d'autres produits utilisés dans l'art antérieur comme inhibiteurs de corrosion. Pour chaque produit, on prépare quatre solutions ayant des concentrations différentes 0.001, 0.01, 0.1, et 1 mol/L. Après avoir plongé des échantillons d'acier doux dans chacune des solutions

- 9 -

précédentes pendant 28 jours, on observe à l'œil nu si les échantillons d'acier présentent ou non des traces de corrosion. On consigne dans le tableau 1 suivant, pour chaque produit, la concentration minimale permettant à l'acier de ne pas présenter de trace de corrosion.

Tableau 1

Produit	Concentration (mol/L)
glycérophosphate de lithium	0.001
monofluorophosphate de sodium	1.000
diéthanolamine	0.100
triéthanolamine	0.100
diéthanolamine-phosphate	0.010
triéthanolamine-phosphate	0.010
triéthanolamine-borate	0.100

Il ressort de cet essai qu'une très faible concentration (0.001 mol/L) de glycérophosphate de lithium est suffisante pour inhiber la corrosion sur l'acier.

Essai 3 :

Cet essai permet de mettre en évidence la stabilité du glycérophosphate de lithium dans une solution contenant 1% de poudre de béton et 0.2% de chaux vive. On compare au cours de cet essai la stabilité du glycérophosphate de lithium à celle du monofluorophosphate de sodium. La figure 2 présente la courbe temporelle des concentrations de ces deux produits. La concentration en glycérophosphate de lithium reste quasiment stable et celle en

- 10 -

monofluorophosphate décroît de manière très sensible au cours du temps.

Essai 4 :

Cet essai permet de mettre en évidence la capacité du glycérophosphate de lithium à pénétrer une structure bétonnée. On compare en particulier au cours de cet essai le pouvoir de pénétration du glycérophosphate de lithium et celui du monofluorophosphate de sodium. On utilise, pour réaliser cet essai, des plaques de mortier fabriquées en laboratoire. On mesure la concentration en glycérophosphate de lithium en fonction de la profondeur par dosage par chromatographie ionique. La figure 3 représente la concentration des produits dans les plaques en fonction de la profondeur. Les résultats mettent en évidence le bon pouvoir de pénétration du glycérophosphate de lithium.

Essai 5 :

Cet essai permet de mettre en évidence la capacité de l'élément lithium à réduire significativement la mobilité des sulfates. Un échantillon d'un béton contaminé par un excès de sulfates a été traité avec du glycérophosphate de lithium et un autre non. Après séchage, les échantillons ont été placés sur du papier buvard contenant de l'eau distillée. Les concentrations en sulfates dans les buvards après différents temps d'extraction ont été mesurées et reportées sur le graphique de la figure 4. Les résultats mettent en évidence la capacité du lithium à réduire la mobilité des sulfates dans le béton.

- 11 -

Essai 6 :

Effets du glycérophosphate de lithium sur l'environnement, phytotoxicité.

Des graines de soja ont été placées dans un environnement présentant 0.2 % de glycérophosphate de lithium. Cette concentration de glycérophosphate de lithium n'entraîne pas de ralentissement, ni d'accélération notables de l'étape de germination du soja, une phase cruciale de son développement.

Selon la norme OCDE 302B, le glycérophosphate de lithium est 100% biodégradable.

Essai 7 :

Effets du glycérophosphate de lithium sur les matériaux de construction.

Conditions de test.

Des échantillons de matériaux de construction ont été nettoyés avec de l'alcool. 500 µl d'une solution de glycérophosphate de lithium à 2% en masse (une goutte) ont été pipeté sur la surface des différents échantillons. Après une évaporation lente (3 à 4 heures) et 24 heures de réaction, le reste de solution a été enlevé par un simple rinçage à l'eau.

Tous les matériaux suivants se sont montrés inertes. Ils n'ont pas réagi avec la solution. Aucune trace visible n'est notée après le rinçage.

Tôle de fer zingué, Calcaire beige du Jura, Fer blanc (étain), Grès siliceux, Cuivre, Grès calcaire

- 12 -

(Savonnière), Aluminium, Granit noir (Zimbabwe), Verre, Marbre (Carrera), PVC, Faïence (Carrelage), Bois brut non verni (hêtre).

Seule exception: La couleur du cuivre oxydé est modifiée du fait d'un effet de nettoyage par la solution. Ce phénomène n'est pas observé avec du zinc oxydé.

Essai 8 :

Effets du glycérophosphate de lithium sur la résistance à la compression du béton.

Cet essai mesure l'influence de l'ajout d'une solution concentrée de glycérophosphate de lithium sur la résistance à la compression de cubes de béton 7 jours et 28 jours après réalisation.

description de l'essai:

On réalise plusieurs éprouvettes de béton ayant des formes cubiques (20cm x 20cm x 20 cm) avec du béton du commerce. On ajoute volontairement lors de la fabrication un excédent d'eau que l'on sait nuisible à la résistance à la compression des éprouvettes.

Cinq séries d'éprouvettes sont fabriquées selon les mêmes dosages en eau. Une première série ne contient pas de glycérophosphate de lithium, une deuxième série contient 0,02% de glycérophosphate de lithium (par rapport à la masse de ciment), une troisième série contient 0,05% de glycérophosphate de lithium (par rapport à la masse de ciment), une quatrième série contient 0,13% de glycérophosphate de lithium (par

- 13 -

rapport à la masse de ciment) et la cinquième série contient 0,24% de glycérophosphate de lithium (par rapport à la masse de ciment).

Après mûrissement et conservation de 7 jours et de 28 jours, les résistances à la compression des différentes éprouvettes sont testées sur une presse et on mesure leur charge de rupture.

Constatations:

On constate (voir résultats figure 5 et figure 6) que l'ajout de glycérophosphate de lithium n'affecte pas la résistance à la compression des éprouvettes et cela quelle que soit la concentration de glycérophosphate de lithium. On en déduit que le glycérophosphate de lithium peut être utilisé pour traiter des ouvrages bétonnés sans craindre que celui-ci affecte sa résistance.

On remarque de plus que l'ajout de glycérophosphate de lithium augmente fortement la résistance à la compression des éprouvettes après 7 jours et légèrement après 28 jours. Le graphique de la figure 6 présente les augmentations de résistance des différentes éprouvettes traitées par rapport aux éprouvettes ne comprenant pas de glycérophosphate de lithium.

Cette forte augmentation de la résistance représente un avantage certain pour la réalisation d'ouvrages bétonnés. En effet, du fait de cette résistance améliorée 7 jours après réalisation, les phases de bétonnage successives peuvent être rapprochées dans le

- 14 -

temps. Ainsi, les réalisations d'ouvrages peuvent être plus rapides et plus aisément planifiées.

Essai 9 :

Influence du glycérophosphate de lithium sur la mobilité des sels et sur la capillarité du béton et effet sur des aciers d'armatures de ce béton.

Trois éprouvettes en béton sont réalisées selon la même méthode, que celle utilisée dans l'essai précédent. Des armatures en acier sont disposées dans ces éprouvettes lors de leur réalisation. Les dimensions des éprouvettes sont les suivantes : hauteur 20 cm pour la première éprouvette et 15 cm pour les deuxième et troisième éprouvettes, longueur 20 cm et profondeur 9 cm.

Les armatures sont disposées dans le sens de la hauteur et dépassent du haut des éprouvettes.

La première éprouvette ne contient pas de glycérophosphate de lithium.

Les deuxième et troisième éprouvettes contiennent respectivement 0,24 % de glycérophosphate de lithium (par rapport à la masse de ciment) et 0,13 % de glycérophosphate de lithium (par rapport à la masse de ciment), le glycérophosphate de lithium ayant été ajouté à la pâte de ciment avant réalisation des éprouvettes.

Après mûrissement des éprouvettes pendant 17 jours, celles-ci sont immergées dans une solution dosée à 3%

- 15 -

de chlorure de sodium jusqu'à la moitié de leur hauteur.

Pendant 90 jours, on alterne 6 phases d'immersion des éprouvettes dans la solution et 5 phases de séchage des éprouvettes.

Les figures 7, 8 et 9 représentent les niveaux de remontée capillaire dans les éprouvettes.

Comme indiqué sur la figure 7, à l'issue de la dernière phase d'immersion ayant duré trois jours, on remarque que la solution est montée par capillarité jusqu'en haut de l'éprouvette. De plus, les armatures en acier présentent des débuts de corrosion au niveau de la surface supérieure de l'éprouvette, cette corrosion est due aux sels déplacés par la remontée capillaire de la solution.

Comme indiqué sur les figures 8 et 9, à l'issue de la dernière phase d'immersion ayant duré trois jours, on remarque que la solution n'est pas remontée jusqu'en haut des éprouvettes. De plus, les armatures en acier ne présentent aucun début de corrosion.

Cet essai montre que la présence de glycérophosphate de lithium dans le béton a diminué la mobilité des ions comme cela est également décrit dans l'essai 5.

Cet essai montre également le pouvoir du glycérophosphate à diminuer la pénétration de l'eau dans le béton et, de ce fait, à réduire la quantité de contaminants transportés.

- 16 -

Revendications

1. Utilisation du glycérophosphate de lithium pour le traitement de structures réalisées en produit à base de ciment et présentant des armatures en acier, permettant d'inhiber la corrosion des armatures, de prévenir l'alcali réaction et d'éviter la présence d'alcalis et de sulfates dans la structure.
2. Procédé de traitement d'une structure, caractérisé en ce qu'il comprend l'étape suivante :
 - apporter sur la structure ou dans la structure une composition comprenant du glycérophosphate de lithium.
3. Procédé de traitement selon la revendication 2 et destiné au traitement d'une structure réalisée en produit à base de ciment, caractérisé en ce qu'il comprend l'étape suivante :
 - imprégner la structure d'une composition comprenant du glycérophosphate de lithium.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la composition est une solution aqueuse.
5. Procédé selon l'une des revendications 3 à 4, caractérisé en ce que l'imprégnation de la

- 17 -

structure par la composition se fait par application à sa surface.

6. Procédé selon l'une des revendications 3 à 5, caractérisé en ce que la quantité de glycérophosphate de lithium appliquée est de 0.003 à 3 mol/m².
7. Procédé selon l'une des revendications 3 à 6, caractérisé en ce que la composition est appliquée au pinceau, au rouleau ou au pulvérisateur.
8. Procédé de traitement selon la revendication 2 et destiné à inhiber la corrosion sur des armatures en acier d'une structure étant exposées à l'air libre, caractérisé en ce qu'il comprend l'étape suivante :
 - recouvrir les armatures d'une peinture comprenant du glycérophosphate de lithium.
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la peinture est une peinture à base aqueuse.
10. Procédé de traitement selon la revendication 2 et destiné à traiter une pâte à base de ciment destinée à emprisonner des armatures en acier pour constituer une structure, caractérisé en ce qu'il comprend l'étape suivante :
 - incorporer à la pâte de produit à base de ciment non encore solidifiée, une

- 18 -

composition comprenant du glycérophosphate de lithium.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'on incorpore entre 0.001% et 1% de glycérophosphate de lithium dans la pâte.
12. Procédé selon l'une des revendications 10 ou 11, caractérisé en ce que la composition est une solution aqueuse.
13. Structure obtenue par le procédé selon l'une des revendications 2 à 12.

- 1/4 -

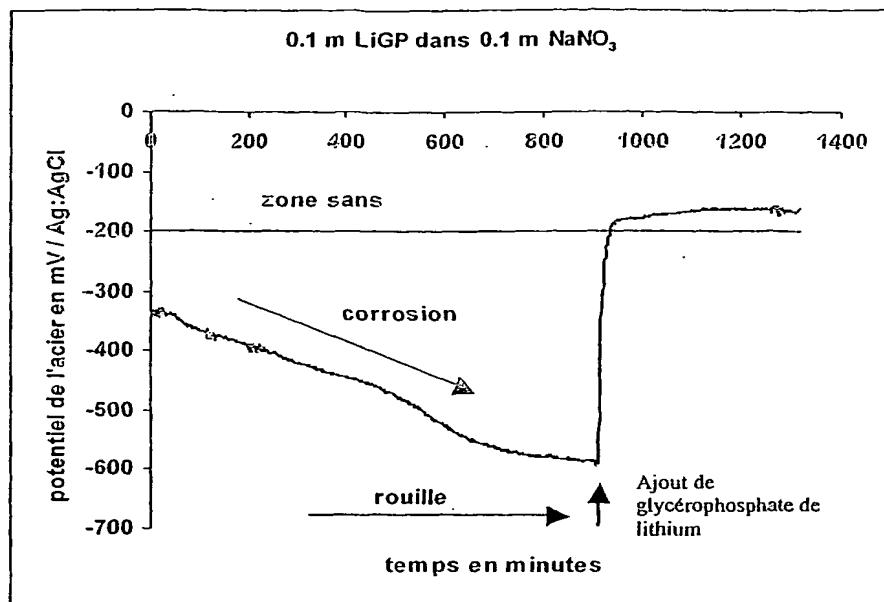


Fig. 1

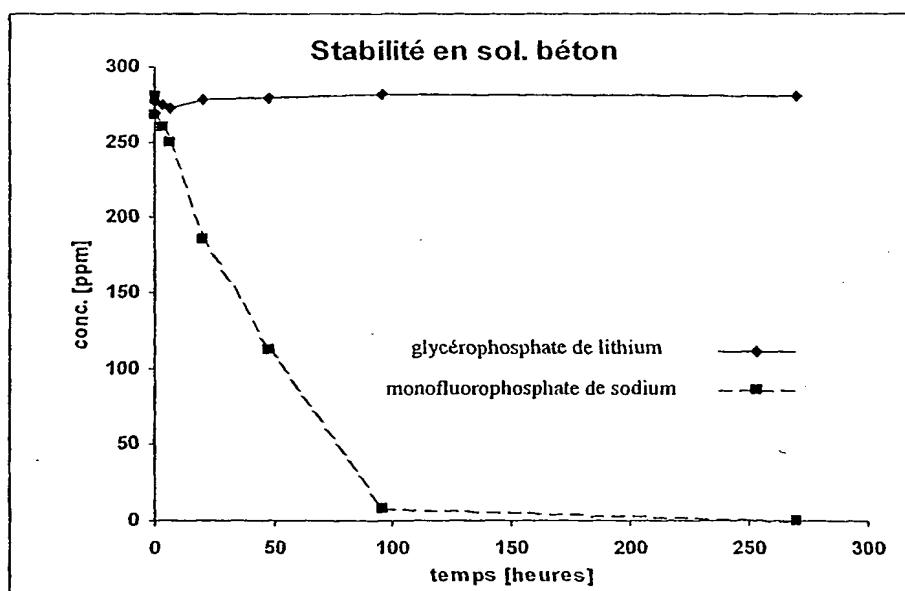


Fig. 2

- 2/4 -

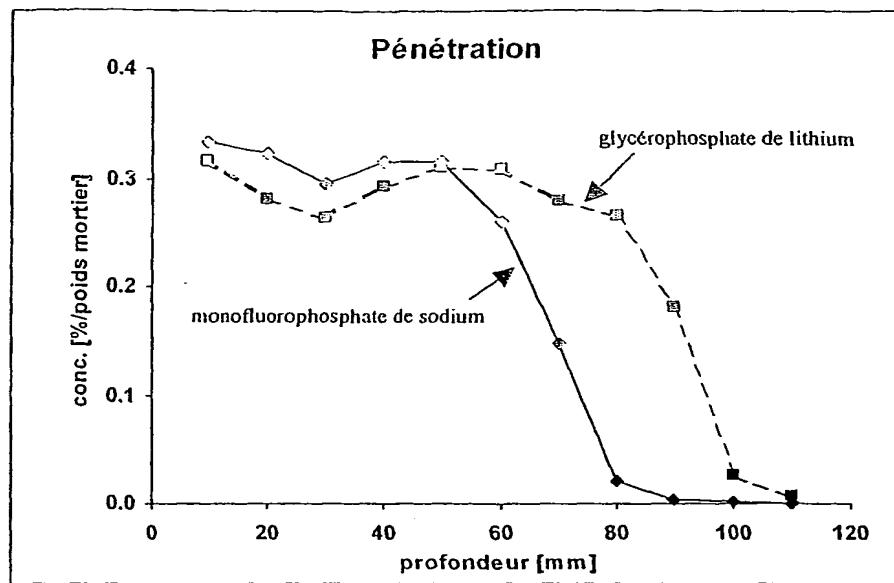


Fig. 3

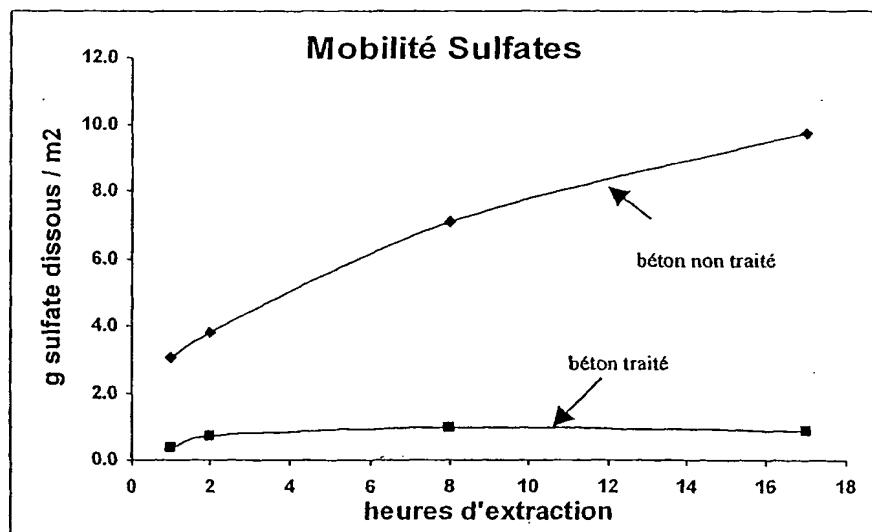


Fig. 4

- 3/4 -

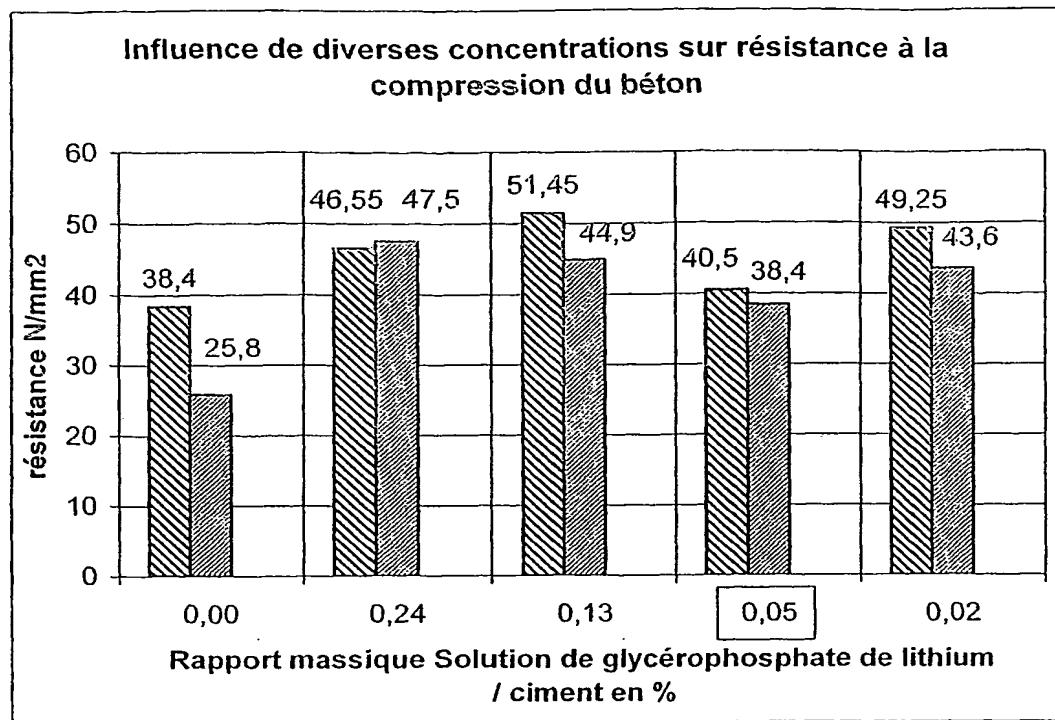


Fig. 5 Concentration habituelle=0,05%

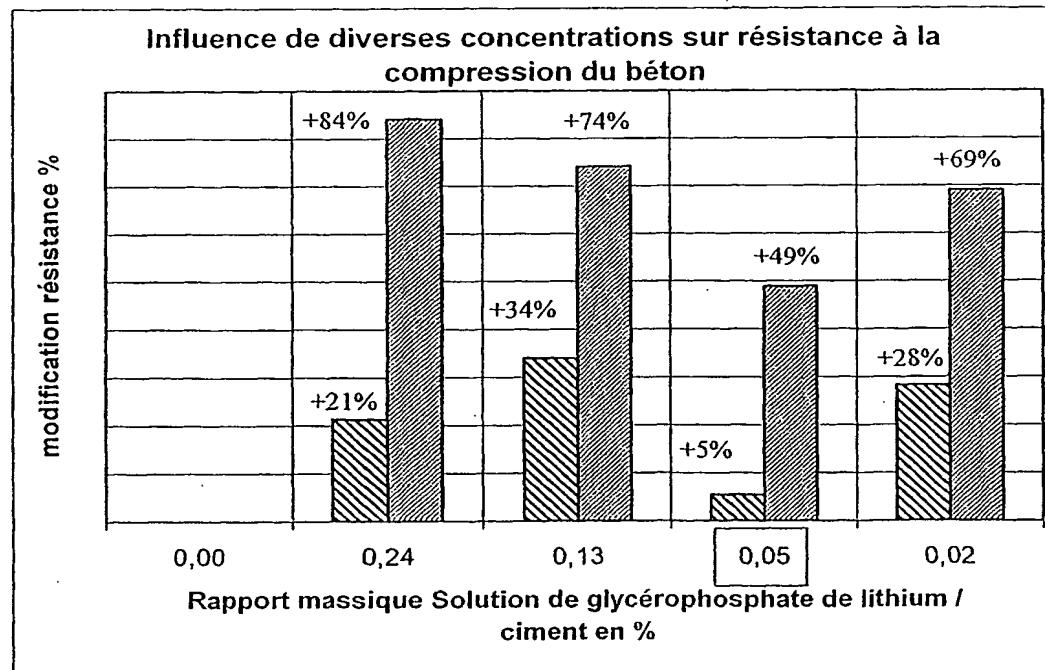


Fig. 6 Concentration habituelle=0,05%



Essai après 28 jours



Essai après 7 jours

- 4/4 -

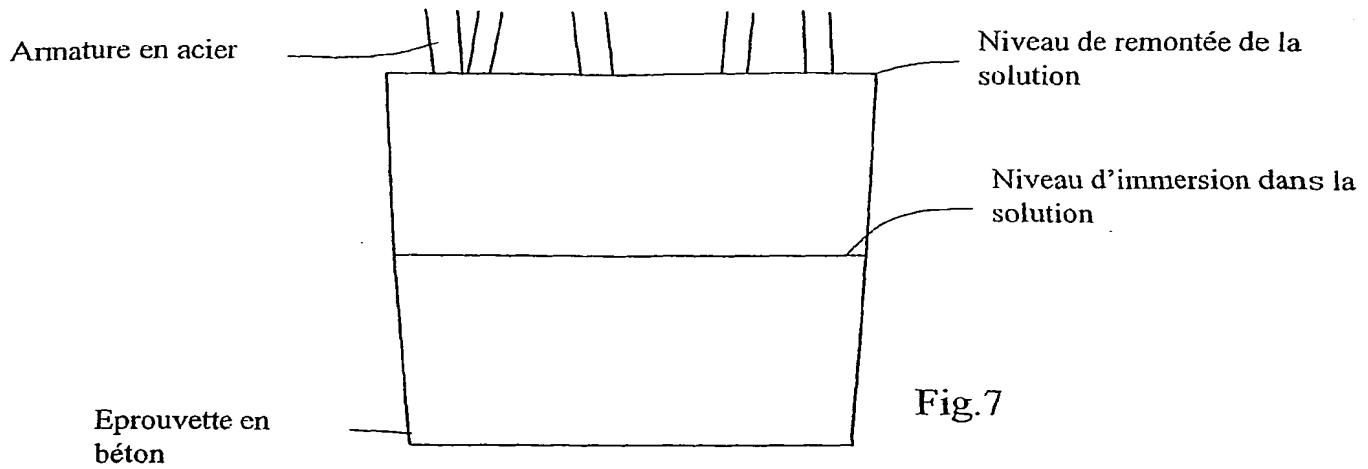


Fig.7

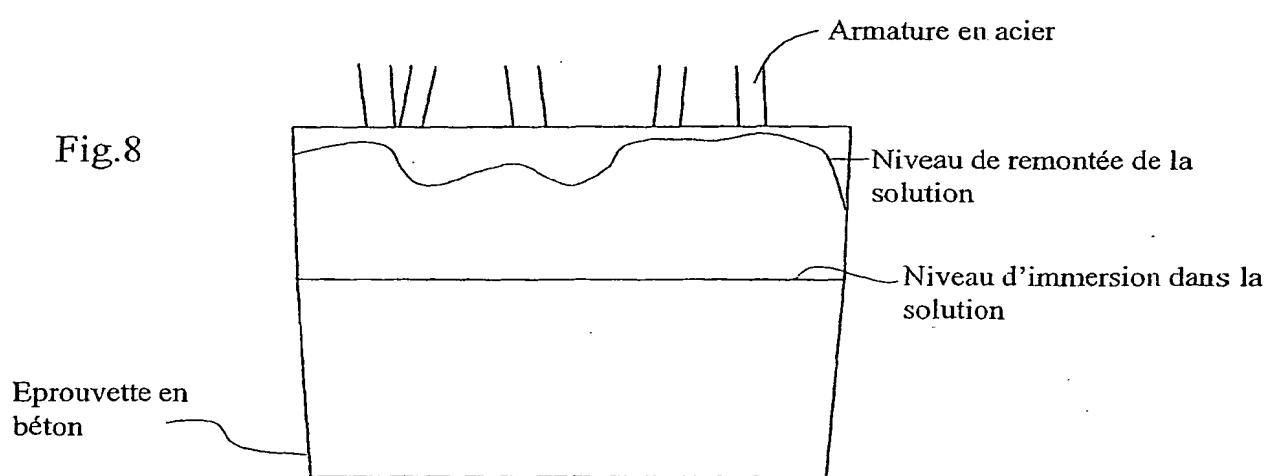


Fig.8

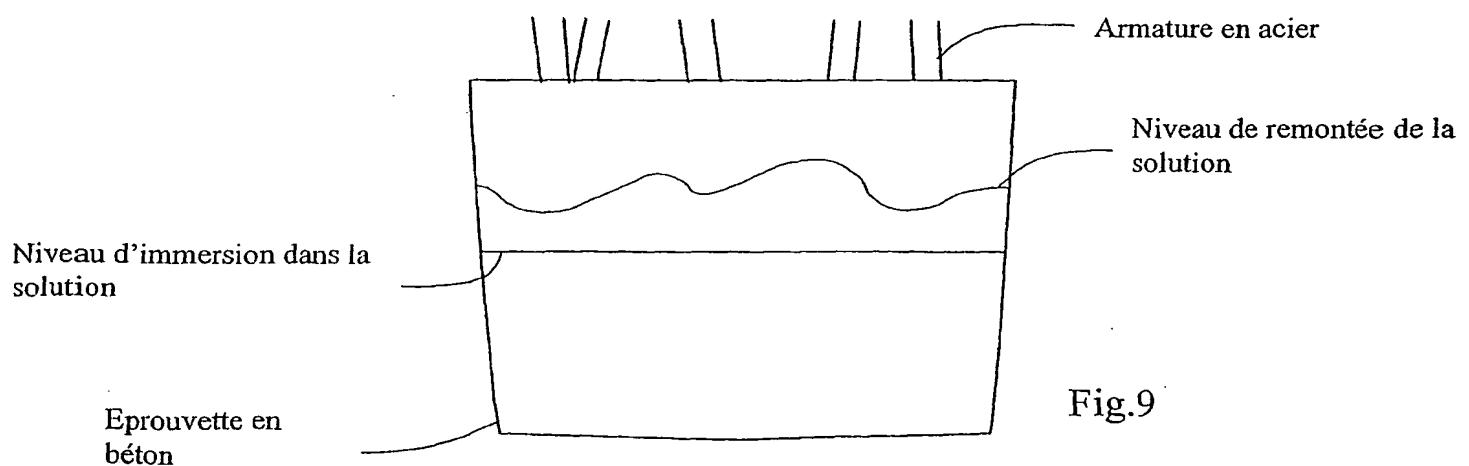


Fig.9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/IB2004/001123

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B24/00 C04B28/02 C23F11/167 C09D5/08 C23C22/05

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C04B C09D C23C C23F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 098 614 A (RAY JAMES A) 4 July 1978 (1978-07-04)	2,10-13
Y	column 3, lines 46-58; claims	1,3-5
Y	MONTICELLI, C. ET AL: "A study on corrosion inhibitors for concrete application" CEMENT AND CONCRETE RESEARCH, 30(4), 635-642, ISSN: 0008-8846, 2000, XP002260698 cited in the application page 637, left-hand column; tables	1,3-5
A	WO 02/24973 A (HERCULES INC) 28 March 2002 (2002-03-28) claims	2,8,9,13
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 September 2004

Date of mailing of the international search report

30/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Palentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Theodoridou, E

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 93/12052 A (ASTON MATERIAL SERVICES LTD) 24 June 1993 (1993-06-24) cited in the application page 3, last paragraph page 5, last paragraph; claims page 8, last paragraph	1-5, 10, 13
A	WO 01/55052 A (DOMTAR INC ; LUTZ THEOPHIL (CH); MALRIC BERNARD (FR)) 2 August 2001 (2001-08-02) page 2, line 13 - page 3, line 20; claims	2-5, 7
A, P	KAWAMURA MITSUNORI ET AL: "Effects of lithium salts on ASR gel composition and expansion of mortars" CEM CONCR RES; CEMENT AND CONCRETE RESEARCH JUNE 2003, vol. 33, no. 6, June 2003 (2003-06), pages 913-919, XP002260699	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

/IB2004/001123

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 4098614	A	04-07-1978	CA	1090836 A1		02-12-1980
			JP	1150810 C		14-06-1983
			JP	53132029 A		17-11-1978
			JP	57028383 B		16-06-1982
WO 0224973	A	28-03-2002	US	6551417 B1		22-04-2003
			AU	8845501 A		02-04-2002
			WO	0224973 A2		28-03-2002
WO 9312052	A	24-06-1993	AT	156469 T		15-08-1997
			AU	666693 B2		22-02-1996
			AU	3166193 A		19-07-1993
			CA	2126234 A1		24-06-1993
			CZ	9401489 A3		15-02-1995
			DE	69221504 D1		11-09-1997
			DE	69221504 T2		12-03-1998
			DK	617703 T3		23-03-1998
			EP	0617703 A1		05-10-1994
			ES	2108253 T3		16-12-1997
			FI	942936 A		17-06-1994
			WO	9312052 A1		24-06-1993
			GB	2275265 A , B		24-08-1994
			GR	3025262 T3		27-02-1998
			HU	67936 A2		29-05-1995
			JP	7502480 T		16-03-1995
			NO	942278 A		14-07-1994
			NZ	246182 A		26-07-1996
			RU	2110651 C1		10-05-1998
			SK	74794 A3		08-03-1995
			US	5750276 A		12-05-1998
WO 0155052	A	02-08-2001	WO	0155052 A1		02-08-2001
			AT	242184 T		15-06-2003
			AU	2272900 A		07-08-2001
			BR	0016997 A		15-10-2002
			CA	2390118 A1		02-08-2001
			DE	60003242 D1		10-07-2003
			DE	60003242 T2		06-05-2004
			DK	1252118 T3		29-09-2003
			EP	1252118 A1		30-10-2002
			ES	2200815 T3		16-03-2004
			HU	0204215 A2		28-04-2003
			JP	2003520750 T		08-07-2003
			NO	20023222 A		03-07-2002
			PL	356343 A1		28-06-2004
			SI	1252118 T1		31-12-2003
			US	2002166996 A1		14-11-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Recherche Internationale No
I/IB2004/001123

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C04B24/00 C04B28/02

C23F11/16.7 C09D5/08

C23C22/05

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C04B C09D C23C C23F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 098 614 A (RAY JAMES A) 4 juillet 1978 (1978-07-04)	2, 10-13
Y	colonne 3, ligne 46-58; revendications	1, 3-5
Y	MONTICELLI, C. ET AL: "A study on corrosion inhibitors for concrete application" CEMENT AND CONCRETE RESEARCH, 30(4), 635-642, ISSN: 0008-8846, 2000, XP002260698 cité dans la demande page 637, colonne de gauche; tableaux	1, 3-5
A	WO 02/24973 A (HERCULES INC) 28 mars 2002 (2002-03-28) revendications	2, 8, 9, 13
		-/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 septembre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/09/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Theodoridou, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Requête Internationale No
T/IB2004/001123

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 93/12052 A (ASTON MATERIAL SERVICES LTD) 24 juin 1993 (1993-06-24) cité dans la demande page 3, dernier alinéa page 5, dernier alinéa; revendications page 8, dernier alinéa -----	1-5, 10, 13
A	WO 01/55052 A (DOMTAR INC ; LUTZ THEOPHIL (CH); MALRIC BERNARD (FR)) 2 août 2001 (2001-08-02) page 2, ligne 13 – page 3, ligne 20; revendications -----	2-5, 7
A, P	KAWAMURA MITSUNORI ET AL: "Effects of lithium salts on ASR gel composition and expansion of mortars" CEM CONCR RES; CEMENT AND CONCRETE RESEARCH JUNE 2003, vol. 33, no. 6, juin 2003 (2003-06), pages 913-919, XP002260699 -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements r-

x membres de familles de brevets

mande internationale No

/IB2004/001123

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 4098614	A	04-07-1978	CA JP JP JP	1090836 A1 1150810 C 53132029 A 57028383 B		02-12-1980 14-06-1983 17-11-1978 16-06-1982
WO 0224973	A	28-03-2002	US AU WO	6551417 B1 8845501 A 0224973 A2		22-04-2003 02-04-2002 28-03-2002
WO 9312052	A	24-06-1993	AT AU AU CA CZ DE DE DK EP ES FI WO GB GR HU JP NO NZ RU SK US	156469 T 666693 B2 3166193 A 2126234 A1 9401489 A3 69221504 D1 69221504 T2 617703 T3 0617703 A1 2108253 T3 942936 A 9312052 A1 2275265 A , B 3025262 T3 67936 A2 7502480 T 942278 A 246182 A 2110651 C1 74794 A3 5750276 A		15-08-1997 22-02-1996 19-07-1993 24-06-1993 15-02-1995 11-09-1997 12-03-1998 23-03-1998 05-10-1994 16-12-1997 17-06-1994 24-06-1993 24-08-1994 27-02-1998 29-05-1995 16-03-1995 14-07-1994 26-07-1996 10-05-1998 08-03-1995 12-05-1998
WO 0155052	A	02-08-2001	WO AT AU BR CA DE DE DK EP ES HU JP NO PL SI US	0155052 A1 242184 T 2272900 A 0016997 A 2390118 A1 60003242 D1 60003242 T2 1252118 T3 1252118 A1 2200815 T3 0204215 A2 2003520750 T 20023222 A 356343 A1 1252118 T1 2002166996 A1		02-08-2001 15-06-2003 07-08-2001 15-10-2002 02-08-2001 10-07-2003 06-05-2004 29-09-2003 30-10-2002 16-03-2004 28-04-2003 08-07-2003 03-07-2002 28-06-2004 31-12-2003 14-11-2002